

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 P23009-P0	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP00/04419	国際出願日 (日.月.年) 04.07.00	優先日 (日.月.年) 06.08.99	
出願人(氏名又は名称) 松下電器産業株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 10/40, H01B 1/00-1/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US; 5 538 12, A (Moltech Corporation), 23. 7月. 1996 (23. 07. 96) & JP, 11-502819, A (モルテック コーポレーション), 9. 3月. 1999 (09. 03. 99)	1-7
A	US, 5 419 984, A (Valence Technology), 30. 5月. 199 5 (30. 05. 95) (ファミリーなし)	1-7
A	US, 5 885 733, A (Ricoh Company, Ltd.), 23. 3月. 199 9 (23. 03. 99) & JP, 8-78053, A (株式会社リコ ー), 22. 3月. 1996 (22. 03. 96)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 09. 00

国際調査報告の発送日

10.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三宅 正之



4X

8939

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 2 月 15 日 (15.02.2001)

PCT

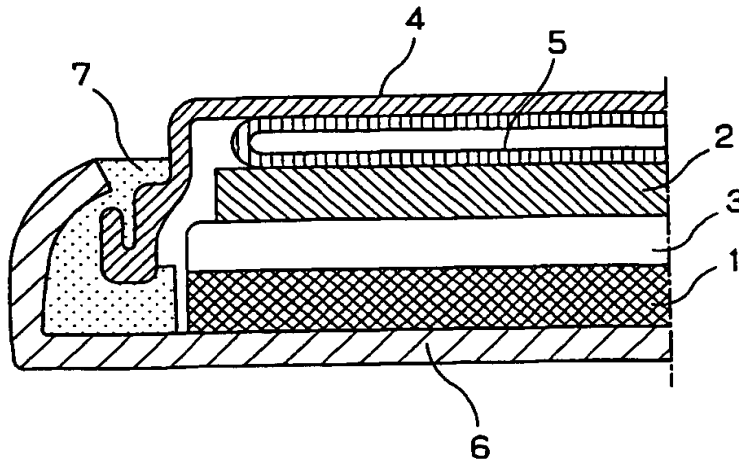
(10) 国際公開番号
WO 01/11706 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 10/40 (IWAMOTO, Kazuya) [JP/JP]; 〒593-8304 大阪府堺市家原寺町2-19-20 Osaka (JP). 尾浦孝文 (OURA, Takafumi) [JP/JP]; 〒573-0165 大阪府枚方市山田池東町46-3-208 Osaka (JP). 中西真二 (NAKANISHI, Shinji) [JP/JP]; 〒573-0071 大阪府枚方市茄子作1-6-2-101 Osaka (JP). 上田敦史 (UEDA, Atsushi) [JP/JP]; 〒546-0003 大阪府大阪市東住吉区今川3-8-6 Osaka (JP). 越名 秀 (KOSHINA, Hizuru) [JP/JP]; 〒572-0019 大阪府寝屋川市三井南町30-2-214 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/04419
- (22) 国際出願日: 2000 年 7 月 4 日 (04.07.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願平11/223391 1999 年 8 月 6 日 (06.08.1999) JP
- (74) 代理人: 岩橋文雄, 外(IWAHASHI, Fumio et al.); 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内 Osaka (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (72) 発明者; および 添付公開書類:
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岩本和也 — 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: POLYMERIC SOLID ELECTROLYTE AND LITHIUM SECONDARY CELL USING THE SAME

(54) 発明の名称: 高分子固体電解質およびそれを用いたリチウム二次電池



(57) Abstract: A polymeric solid electrolyte capable of conducting lithium ions which contains silylamide bonds in its polymer skeleton structure, for example, which is obtained by a method comprising subjecting a mixture of lithium silylamide and an organic compound having at least one carbon-carbon double bond to a polymerization in a dry atmosphere; and a lithium secondary cell using the polymeric solid electrolyte. The polymeric solid electrolyte is a "dry" polymeric solid electrolyte which contains counter ions forming lithium salts with lithium ions in its polymer skeleton structure and thus has a single ion electron conducting system wherein lithium ions alone are mobile ions, and hence has excellent conductivity, and further is easy to produce. The polymeric solid electrolyte can therefore be used for producing a novel lithium secondary cell which is an alternative for conventional lithium cells using an organic solvent and is safe and excellent in the capability of corresponding to a variety of shapes and has a high cell voltage.

[続葉有]

WO 01/11706 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

製造法が簡易で導電性に優れた“ドライ”高分子固体電解質を提供し、有機溶媒を用いる従来のリチウム二次電池に代わって、安全で形状対応力に優れ、セル電圧の高いリチウム二次電池を実現する。導電性に優れたドライ”高分子固体電解質を作製するには、高分子骨格にリチウム塩を構成するリチウムイオンの対イオンを高分子の骨格の中に取り込みリチウムイオンだけを可動イオンとするシングルイオンの導電機構を可能にすることが望ましい。上記導電機構を実現する方法の一つとして、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する有機化合物とリチウムシリルアミド化合物の混合物を乾燥雰囲気の下で重合する方法が発見され、シリルアミド化合物を高分子骨格にとり込んだ“ドライ”高分子固体電解質が簡単に作製できることが明らかにされた。さらにこれを活用したリチウム二次電池の特性が確認された。

明 細 書

高分子固体電解質およびそれを用いたリチウム二次電池

5 技術分野

本発明は、高分子固体電解質を用いたリチウム二次電池の改良に関するものである。

背景技術

- 10 近年、移動体通信機器、携帯電子機器の主電源として利用されているリチウム二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度である特長を有している。これらリチウム二次電池に用いられる電解質には、エチレンカーボネートや炭酸ジエチル、炭酸ジメチルのような有機溶剤にヘキサフルオロリン酸リチウムやテトラフルオロホウ酸リチウムなどのリチウム塩を溶解した有機電解質溶液が多く用いられている。しかしながら、上記の電池は電解液に引火や発火の危険がある有機溶剤を多量に含むので安全性に関する課題も常に懸念されているのが現状である。また液体である電解質溶液は、漏液、凍結、蒸発などの問題があると同時に電池形状の自由度に乏しく、軽量化が困難であるといった課題があった。

- 20 これに対して、電解質に固体またはそれに順ずるような電解質を適用して電池を構成する技術は上記液体の有機電解液を用いる上記の諸課題の多くを回避する好ましい手段と考えられ、その具体的な形態として無機固体電解質、“ゲル”高分子固体電解質、あるいは“ドライ”高分子固体電解質といわれる電解質などを用いる方法が積極的に検討されるようになった。しかしながら、それぞれの手段にはそれぞれの形態に独特の多くの課題が存在する。

- 25 例えば無機固体電解質として Li_3PO_4 — Li_2S — SiS_2 や Li_3N など優れたイオン導電性を示す化合物が見出された。これらの無機固体電解質は、それ自体が固体であるので、有機電解質溶液のような漏液、凍結、蒸発といった現象が起こり得ない。しかしこれらの材料を均一で導電性の高いイオン導電層として機能させ、これを用いるリチウム二次電池の機能を十分に引き出すためには、上記材料を粉碎したり、活物質と混合したり、極めて緻密に成形するなどの加工が必要になり、溶液系とは別の困難がある。

また“ゲル”高分子電解質としては、特開平4-306560号公報や特開平7

ー 8 2 4 5 0 号公報に開示されているように、リチウム塩を溶解した有機電解質溶液をポリアクリロニトリルのような極性高分子に保持させた電解質が知られている。上記の如き“ゲル”高分子電解質では電解液が非流動化されているので、漏液の危険は回避され、形状自由度の点では改善された。しかしながら電解質の特性は保持されている電解液の特性を上回ることではなく、また、有機溶剤を備えることによる安全性の課題や凍結や蒸発といった課題は、基本的には解決されなかった。

一方の“ドライ”高分子電解質では、ポリエチレンオキサイドにリチウム塩を溶解させた固体電解質や、また特開平 1 0 - 2 0 4 1 7 2 号公報に開示されたポリエーテル共重合体の架橋体の高分子骨格にリチウム塩を溶解した固体電解質などが知られている。これらの“ドライ”高分子固体電解質は、溶液状の電解質を含まないので、漏液や凍結、あるいは蒸発といった上記の溶液系の課題は回避され、また有機溶媒も含まないので安全性は高い。しかし上記タイプの“ドライ”高分子固体電解質では、リチウムイオンの対アニオンがポリマー鎖で固定化されていないためにリチウムイオンとともに対アニオンが同時に移動することになる。そのために、この種の固体電解質はカチオン輸率が低くなる。すなわちカチオンであるリチウムの輸率が低くなり、物質移動が律速となって高率充放電に追従できなくなるといった課題を有する。

すなわち、イオン導電性に優れた“ドライ”高分子固体電解質を実現するためには、対アニオンを高分子に固定し、高分子電解質の、カチオンの輸率を改善することが重要であると考えられる。特開平 1 1 - 1 5 4 4 1 6 号公報に開示された高分子固体電解質は、上記の如きシングリオン導電機構の構想を実現する方法の一つであると思われる。上記公報によれば、開示された固体電解質はポリマーを構成するイソプロピレンモノマーの側鎖の炭素に N 基と電子求引基として CF_3 、 SO_2CF_3 、F、Cl、Br、I、 SO_3CF_3 、 SO_2F_5 、 $\text{SO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ を結合させてポリマーの一部を N^+ に荷電させ、これに可動可能な Li^+ イオンを配位させリチウムイオンを可動イオンとするシングリオン導電体とするものと思われる。しかしながら上記のシングリオン導電性の高分子固体電解質は、合成が煩雑であるばかりでなく、合成に長時間を要し、工業的に実用化するには多くの課題があった。

すなわち高分子固体電解質を用いて、安全性や形状対応力に優れたリチウム二次電池を実現するためには、合成が容易で量産性に優れるとともに、優れた導電性を示す新しいシングリオン導電性の高分子固体電解質の開発が重要な課題であった。

発明の開示

本発明は、上記の課題を解決する具体的な手段として、シリルアミド結合（Si-N-Si結合）を骨格中に有する高分子を備えるリチウムイオン導電性の高分子固体電解質およびこれを用いたリチウム二次電池を開示する。

上記の新しい高分子固体電解質の発明は、炭素-炭素二重結合を有する有機化合物とリチウムシリルアミド化合物を混合し重合させることによって、リチウムイオン導電性の高分子固体電解質となるという発見に基づいている。上記合成体ではリチウムイオンの対アニオンとなるシリルアミド結合を備える官能基が骨格となる高分子鎖中に取り込まれた化学構造が形成される。その結果リチウムイオンだけが可動イオンとなって電荷の移動に寄与し、カチオン輸率の高いシングルイオン導電体が形成されるものと思われる。

また上記の二重結合を有する高分子とリチウムシリルアミド化合物の重合反応は、上記構成成分を混合して乾燥状態に保つだけで極めて容易に進行させることができる。すなわち本発明は、高分子固体電解質自体の量産性だけでなく、上記構成成分の混合液を電極の表面に塗布して接合し乾燥するという方法や活物質合剤を作製する場合のイオン導電性の結着剤として活用する方法など、電池の製造法にも革新的な改善を与えることができる。

図面の簡単な説明

第1図は本発明に基づくリチウム二次電池の実施例の断面図である。

第2図はリチウムシリルアミド化合物の化学構造式である。

第3図は本発明のリチウム二次電池の充放電特性である。

発明を実施するための好ましい形態

つぎに図を用いて本発明を実施するための好ましい形態を説明する。

第1図には本発明に基づくボタン型リチウム二次電池の実施例の断面図が示されている。

1は正極、2は負極、3は固体電解質、4は上蓋、5はばね状導体、6はケース、7はガasketである。

正極1および負極2は本発明の高分子固体電解質に接してリチウムイオンを吸蔵放出することができる正極用活物質材料と負極用活物質材料の合剤をそれぞれ

の電極用集電体に塗布して形成されたものである。上記負極 2 は、負極端子を兼ねるキャップ状の上蓋 4 に設けたばね状導体 5 で押圧されている。同時に正極 1 は正極用端子を兼ねる金属ケース 6 に押圧されている。固体電解質 3 は別に合成されて正極と負極の間に配備されるか、少なくとも正極 1 と負極 2 の間に固体電解質を合成するための混合物を介在させてこれらを接合し、接合状態で合成して形成することができる。

上記配置が完了した後、ガスケットを配して常法にしたがって上蓋 4 とケース 7 がかしめられる。

以下主要構成材料について詳細を説明する。

10 まず本発明の高分子固体電解質について説明する。

固体電解質用の材料として、炭素－炭素二重結合を有する有機化合物とリチウムシリルアミド化合物を用い、混合液を作製する。上記混合液を剥離のしやすい平板の上にドクターブレードを用いて塗布したり、所定の深さの容器に充填したり、また正極および負極の少なくとも一方に塗布するなどの工程を経た後、乾燥雰囲気中
15 に保ち、重合させることによってイオン導電性高分子固体電解質が合成できる。

上記混合比率は任意であるが炭素－炭素二重結合を有する有機化合物 1 モルに対してリチウムシリルアミド化合物 0.5 モル以上 3 モル以下が好ましい。また乾燥雰囲気は任意であるが露点－30℃以下の雰囲気が効率的な重合を進める上で好ましい。

20 本発明で適用する炭素－炭素二重結合を有する化合物としては、メタクリロニトリル、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ビニルプロピオン酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ノルマルプロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ノルマルブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、蟻酸ビニル、酢酸
25 ビニル、ブタジエン、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、ジビニルエチレンカーボネート等が好ましい材料である。その他炭素－炭素二重結合を有する化合物であれば重合は可能である。これらは単独または 2 種以上混合して用いることが可能である。

30 Si－N－Si の結合形態を持つリチウムシリルアミド化合物としては、第 2 図に示されるような化学構造のリチウムビス（トリメチルシリル）アミド、およびリチウムビス（トリエチルシリル）アミドが好ましい材料である。R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆ はそれぞれ炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基である。上記のアルキ

ル基は、それぞれ互いに独立であって、全てが同じアルキル基であっても一部が異なるアルキル基であっても良い。

つぎに正極および負極の電極材料について説明する。活物質には上記の新しい特殊な高分子固体電解質に接する環境において、リチウムイオンを吸蔵、放出が可能であって、好ましい電位を示す材料であることが必要条件である。検討の結果、本発明においては、正極、負極ともに、基本的に従来のリチウム二次電池における活物質材料が適用可能であることが判った。

とくに正極活物質材料としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Na}$ 、 Mg 、 Sc 、 Y 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Cr 、 Pb 、 Sb 、 B のうち少なくとも一種、 $x=0\sim 1.2$ 、 $y=0\sim 0.9$ 、 $z=2.0\sim 2.3$) からなる群より選ばれる少なくとも1つの成分を含む化合物が好ましい材料である。ここで、上記の x 値は、合剤を作製する時点における材料すなわち充放電開始前の段階のリチウム含有組成を示すものであって、充放電の過程ではリチウムイオンの吸蔵、放出に伴って当然増減する。

上記コバルト酸系やマンガン酸系のリチウム含有酸化物のほかに、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物、ニオブ酸化物およびこれらのリチウム含有化合物、有機導電性物質を用いた共役系ポリマー、シェブレル相化合物等を正極活物質に用いることができる。上記の材料は複数の材料を混合して用いることも可能である。

正極活物質粒子の平均粒径は、特に限定はされないが、 $1\sim 30\mu\text{m}$ であることが好ましい。

また負極活物質材料には、本発明の金属リチウムのほかに、リチウムを吸蔵、放出し、リチウムに近い電位を示すことが求められる。上記材料には熱分解炭素類、ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等のコークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、フェノール樹脂やフラン樹脂等を適度な温度で焼成し炭化して得られる有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭素等の炭素系材料、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアセン等のポリマー類、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 TiS_2 等のリチウム含有遷移金属酸化物あるいは遷移金属硫化物よりなる群から選ばれた少なくとも1つを含む単体や化合物が好ましい材料として適用可能である。

中でも炭素材料が適しており、例えば、 (002) 面の面間隔が 0.340nm 以下であるような黒鉛を用いると、高いエネルギー密度が得られる。上記の材料は1種あるいは2種以上の材料を混合して用いることもできる。

上記正極および負極の活物質材料は、導電性材料や結着材とともに混練して活物質材料の合剤を作製し、正極および負極の集電体に充填される。

合剤に用いる正極用導電性材料は、用いる正極材料の充放電電位において化学変化を起こさない電子導電性の材料が広く適用可能である。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として用いることが出来る。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラック、ニッケル粉末が特に好ましい材料である。

上記導電剤の添加量はとくに限定されないが、1以上50重量%以下が好ましい。とくに容量と特性をバランスするためには1以上30重量%以下が好ましい。カーボンやグラファイトでは2以上15重量%以下が適量である。

負極用合剤に用いられる導電性材料は電子導電性の材料が広く適用可能である。例えば、鱗片状黒鉛などの天然黒鉛、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、銅、ニッケル等の金属粉末類およびポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独あるいは混合して適用することが出来る。中でも人造黒鉛、アセチレンブラック、炭素繊維がとくに好ましい材料である。

上記導電性材料の添加量は、特に限定されないが、1重量%以上50重量%以下が好ましい。とくに充填容量と特性を両立させるには1重量%以上30重量%以下が好ましい。また本発明の負極活物質層において炭素類はそれ自体が電子導電性を有するので、改めて導電剤を添加しなくても、負極として機能する。

正極、負極ともに、合剤には上記導電剤の他に結着剤やフィラー、分散剤、イオン導電剤、その他の各種添加剤が必要に応じて適用される。

フィラーは補強材であり、構成された電池において化学変化を起こさない材料が繊維状の形態で適用される。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限

定されないが、0～30重量%が好ましい。

イオン導電剤としては、本発明の高分子固体電解質を構成する未重合あるいは重合過程にある混合材料を用いることができるが、これとは別の非水でイオン導電性材料であれば適用可能である。

- 5 上記の諸材料の混合物は水や有機溶剤と混練されてペースト状にして用いるのが適当である。合剤は、常法によって正極用集電体および負極用集電体にそれぞれ充填され、乾燥され、正極1および負極2の活物質層が形成される。

- 10 正極用集電体には、用いる正極材料の充放電電位において化学変化を起こさない電子導電性材料が適用できる。例えば、材料としてステンレス鋼、アルミニウム、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の材料にカーボンあるいはチタンを表面処理したものが適用可能である。中でもアルミニウムあるいはアルミニウム合金が軽量で導電性に優れ、好ましい材料である。

- 15 これらの材料は表面を酸化して用いたり、また表面に凹凸を付与する加工を施すことも好ましい形態である。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチングメタル、ラス板、多孔体、発泡体、繊維群、不織布体の成形体などが用いられる。厚さは特に限定されないが、1～500 μ mのものが好ましい。

- 20 一方負極用集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子導電材料であることが条件である。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケルあるいはチタンを表面処理して用いることが出来る。銅あるいは銅合金は導電性がよく、負極用合剤の塗着性に優れる好ましい材料である。これらの材料は表面を酸化したり、表面加工によって表面に凹凸を形成して用いることが出来る。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチングメタル、ラス板、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体など様々な形態が適用可能である。厚さはとく
25 に限定されないが、1～500 μ mのものが用いられる。

以下、実施例により本発明の形態の特徴と機能を説明する。

実施例：

- 30 本発明の高分子固体電解質の材料として、分子量：100.117アクリル酸エチル2モルと分子量：167.330のリチウムビス（トリメチルシリル）アミド2モルを露点－30℃以下の乾燥雰囲気の下で30分間、攪拌して混合し、固体電解質を合成するための混合液を作製した。得られた混合液をふっ素樹脂板の上に流

し、ドクターブレードで $100\mu\text{A}$ の厚さに延伸し、上記乾燥雰囲気中で1時間重合させ、厚さ $95\mu\text{A}$ の高分子固体電解質の薄膜を形成した。

まず得られた高分子電解質のイオン伝導度を明らかにするために、つぎの実験を行なった。得られた高分子固体電解質を幅 1cm 、長さ 2cm に切り取り、ガラス
5 板の上に載せ、長さ方向の両端にそれぞれ 5mm の幅で導電性カーボンペーストを塗布し測定電極とした。この電極を用いて、交流インピーダンス法によりインピーダンスを測定した。

その結果 $284.5\text{k}\Omega$ の抵抗値が測定された。上記値は比伝導度に換算すると
3. $7 \times 10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ に相当し、上記重合体が優れたイオン導電性を示すことが
10 判った。

つぎに本発明の高分子固体電解質を用いるリチウム二次電池の機能を明らかにするために、上記実施例に示した高分子固体電解質用材料を用いて第1図に示した構成のリチウム二次電池を作製した。ここでは上記インピーダンスの測定用に重合された固体電解質の薄膜をし用いないで、以下の方法によって電池を作製した。

15 正極1の活物質合剤は、コバルト酸リチウム粉末 85 重量%に対し、導電剤の炭素粉末 10 重量%とイオン導電材料として実施例1で作製したと同様のアクリル酸エチルトリチウムビス(トリメチルシリル)アミドの混合液 5 重量%とを混合して作製した。上記合剤をアルミ箔からなる正極用集電体上に塗布し乾燥後、所定の厚さに圧延して正極1作製した。

20 一方、負極2の活物質合剤は、人造黒鉛 75 重量%に対し、導電剤である炭素粉末 20 重量%とイオン導電材料として実施例1で作製したと同様のアクリル酸エチルトリチウムビス(トリメチルシリル)アミドの混合液 5 重量%とを混合して作製した。上記混合物を銅箔からなる負極集電体上に塗布し乾燥後、圧延して負極2を作製した。

25 得られた正極1と負極2の表面に実施例1で作製したと同様のアクリル酸エチルトリチウムビス(トリメチルシリル)アミドの混合液を塗布し、露点 -30°C の乾燥雰囲気中で 20 分間乾燥させ、粘着性が残っている状態で正極板と負極板を対向させて圧着し、さらに乾燥雰囲気中で1時間乾燥して完全に重合させた。上記で得られた一対の正極1と負極2を備える電池要素をケースに収納し、第1図に示すよう
30 なコイン型リチウム二次電池を作製した。電池直径 20mm 、厚さ 1.6mm で活物質の重量から計算される理論容量は 20mAh であった。

つぎに電池を充放電電流 1mA 、充電終止電圧 4.1V 、放電終止電圧 3.0V

で充放電試験した。その際の充放電曲線を図1に示す。図1に示したように、1 mAの充放電電流で理論容量どおり約20 mAhの充放電容量が得られることがわかった。

上記の如く本発明の高分子固体電解質は優れたイオン導電性を示すものであった。また本発明の新しい高分子固体電解質を用いるリチウム二次電池は、従来の非水電解質リチウム電池と同等の高いセル電圧と優れた放電電圧特性を示すことが明らかになった。

上記の如く、本発明の優れた機能は、高分子骨格中にシリルアミド結合（Si-N-Si結合）を有する固体電解質の形態、あるいは少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する有機化合物とリチウムシリルアミド化合物の混合物から重合された重合体の形態によってもたらされたものであって、上記の本発明の基本的形態に従う限り、実施例とは異なる他の条件およびそれらの組合せによって限定されるものではない。

なお本実施例ではコイン型の形状の電池構成を用いたが、パック型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、扁平型、角型など任意の電池形状や大きさに適用できることは論を待たない。

産業上の利用可能性

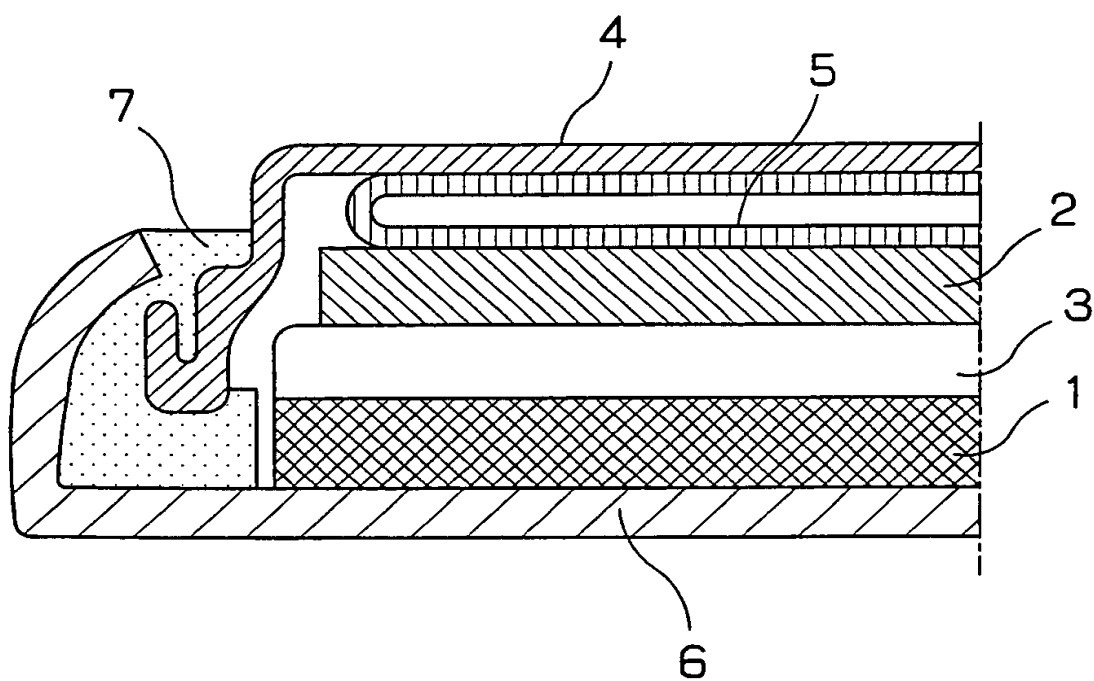
以上のように本発明は合成が容易で量産性に優れ高いイオン導電性を有する高分子固体電解質を提供するとともに、上記高分子固体電解質を備える安全で充放電特性の優れたリチウムイ二次電池を提供するものであって、パーソナルコンピュータ、携帯電話等の小型電子機器に限らず、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、電気二輪車、電気自転車などの動力用電源、家庭用電力貯蔵やコジェネレータ装置などのバックアップ電源など広く活用することができる。

請 求 の 範 囲

1. 高分子骨格中にシリルアミド結合（ $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 結合）を有するリチウムイオン導電性の高分子固体電解質。
- 5 2. 少なくとも1つの炭素－炭素二重結合を有する有機化合物とリチウムシリルアミド化合物の混合物から重合されたことを特徴とするリチウムイオン導電性の高分子固体電解質。
3. リチウムシリルアミド化合物がリチウムビス（トリメチルシリル）アミドであることを特徴とする請求項2記載のリチウムイオン導電性の高分子固体電解質。
- 10 4. 高分子骨格中にシリルアミド結合（ $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ 結合）を有するリチウムイオン導電性の高分子固体電解質を備えるリチウム二次電池。
5. 少なくとも1つの炭素－炭素二重結合を有する有機化合物とリチウムシリルアミド化合物の混合物から重合されたリチウムイオン導電性の固体電解質
- 15 を備えるリチウム二次電池。
6. 正極と負極の間に介在され両極を接合する、少なくとも1つの炭素－炭素二重結合を有する有機化合物とリチウムシリルアミド化合物のからなる重合過程の混合物から重合されたりチウムイオン導電性の高分子固体電解質を備える請求の範囲第4項および第5項のいずれかに記載のリチウム二次電池。
- 20 7. 少なくとも1つの炭素－炭素二重結合を有する有機化合物とリチウムシリルアミド化合物の混合物を含む合剤を充填し乾燥して重合された高分子固体電解質を含む電極を備えることを特徴とする請求の範囲第4項から第6項のいずれかに記載のリチウム二次電池。

1 / 4

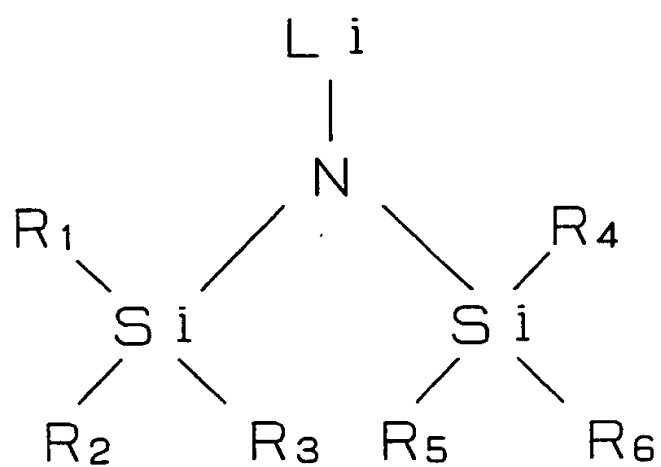
Fig. 1



THIS PAGE BLANK (USPTO)

2 / 4

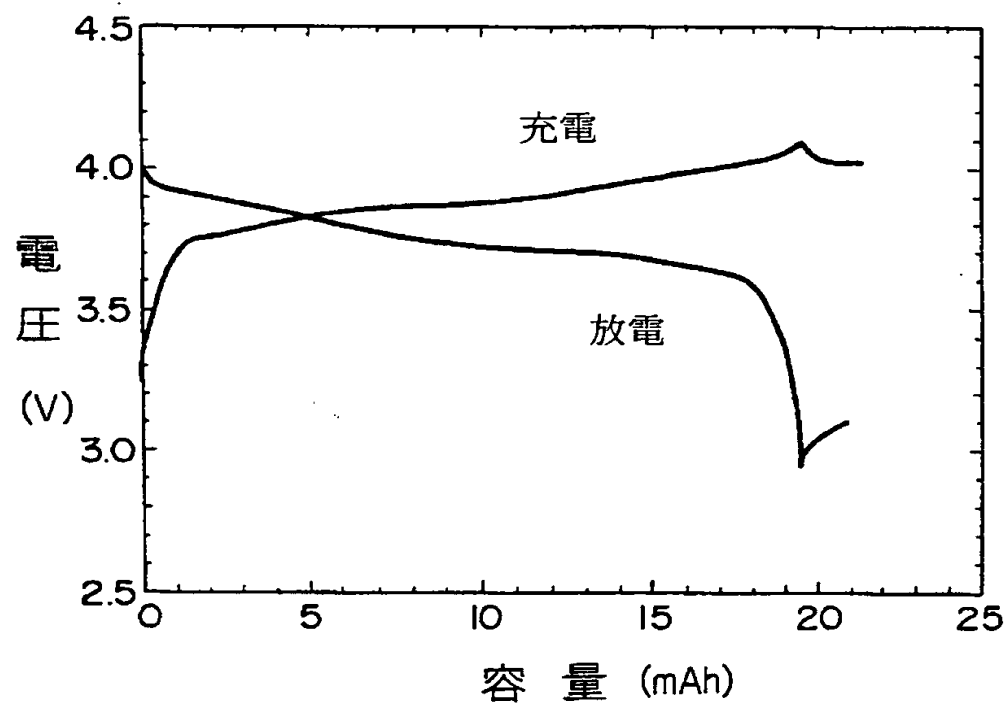
Fig. 2



THIS PAGE BLANK (USPTO)

3/4

Fig.3



THIS PAGE BLANK (USPTO)

図面の参照符号の一覧表

- 1 正極
- 2 負極
- 3 固体電解質
- 4 上蓋
- 5 ばね状導体
- 6 ケース
- 7 ガスケット

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M 10/40, H01B 1/00-1/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 553812, A (Moltech Corporation), 23 July, 1996 (23.07.96) & JP, 11-502819, A (Moltech Corporation), 09 March, 1999 (09.03.99)	1-7
A	US, 5419984, A (Valence Technology), 30 May, 1995 (30.05.95) (Family: none)	1-7
A	US, 5885733, A (Ricoh Company, Ltd.), 23 March, 1999 (23.03.99) & JP, 8-78053, A (Ricoh Company, Ltd.), 22 March, 1996 (22.03.96)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
26 September, 2000 (26.09.00)

Date of mailing of the international search report
10 October, 2000 (10.10.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 00/04419

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 10/40, H01B 1/00-1/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 553812, A (Moltech Corporation), 23.7月.1996 (23.07.96) & JP, 11-502819, A (モルテック コーポレイション), 9.3月.1999 (09.03.99)	1-7
A	US, 5419984, A (Valence Technology), 30.5月.1995 (30.05.95) (ファミリーなし)	1-7
A	US, 5885733, A (Ricoh Company, Ltd.), 23.3月.1999 (23.03.99) & JP, 8-78053, A (株式会社リコ ー), 22.3月.1996 (22.03.96)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.09.00

国際調査報告の発送日

10.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三宅 正之

印

4 X

8939

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

THIS PAGE BLANK (REV. 1)